

PAT-NO: JP406163157A . .  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06163157 A  
TITLE: MANUFACTURE OF THIN FILM EL ELEMENT  
PUBN-DATE: June 10, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATO, HISATO

KAWASHIMA, TOMOYUKI

TANIGUCHI, HARUTAKA

SHIBATA, KAZUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04312497

APPL-DATE: November 24, 1992

INT-CL (IPC): H05B033/10, H05B033/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To mold a film by using a sputtering method so that a luminous layer of thin film EL element is formed of ZnS containing Mn of optimum concentration as the emission center.

CONSTITUTION: Based on recognition that Mn concentration in a film molded luminous layer 4 is higher than Mn concentration in a target by a sputtering method, a ZnS:MnS target of Mn concentration lower than the optimum Mn concentration is used. Or the Mn concentration of a target surface is adjusted by area ratio of Mn to ZnS exposed in the target surface. The target thus obtained may be a mosaic target and may be a target of placing an Mn

pellet on  
a ZnS base unit. Further by adjusting discharge power ratio  
respectively  
supplied by using the ZnS target and ZnS:MnS target, the Mn  
concentration in  
the formed luminous layer can be generated in a desired value.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163157

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 B 33/10

33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-312497

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月24日

(31)優先権主張番号 特願平4-253345

(32)優先日 平 4 (1992) 9 月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

(72)発明者 加藤 久人

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

(72)発明者 河島 朋之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

(72)発明者 谷口 春隆

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 巖

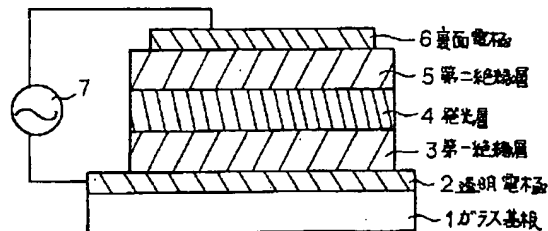
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜EL素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】薄膜EL素子の発光層が、発光中心として最適の濃度のMnを含有するZnSからなるように、スパッタリング法を用いて成膜する。

【構成】スパッタリング法により、成膜される発光層中のMn濃度はターゲット中のMn濃度より高くなるとの認識に基づき、最適Mn濃度より低いMn濃度のZnS:MnSターゲットを用いる。あるいはターゲット表面のMn濃度を、ターゲット表面に露出するMnとZnSの面積比によって調整する。そのようなターゲットはモザイクターゲットでも、ZnS基体上にMnペレットを置いたターゲットでもよい。さらに、ZnSターゲットとZnS:MnSターゲットを用い、それぞれに供給する放電電力比を調整することにより、形成される発光層中のMn濃度を所望の値にすることもできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発光中心としてのマンガンを添加した硫化亜鉛よりなる発光層をスパッタリング法で成膜する際に、所望の発光層中のマンガンの濃度より低い濃度のマンガンを含有する硫化亜鉛よりなるターゲットを使用することを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

【請求項2】発光中心としてのマンガンを添加した硫化亜鉛よりなる発光層をスパッタリング法で成膜する際に、換算されたマンガンの量の硫化亜鉛量を加えた量に対する割合が所望の発光層中のマンガンの濃度より低くなるような面積比でマンガンの系材料と硫化亜鉛とが表面に露出するターゲットを使用することを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

【請求項3】マンガンの系材料が硫化亜鉛基体の表面に埋め込まれた請求項2記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項4】マンガンの系材料が硫化亜鉛基体の表面上に別個の素体として載置された請求項2記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項5】発光中心としてのマンガンを添加した硫化亜鉛よりなる発光層をスパッタリング法で成膜する際に、零を含み得る異なる濃度のマンガンを含有する硫化亜鉛よりなる複数のターゲットを使用し、各ターゲットに対してそれぞれ供給される放電電力比を調整して発光層中にマンガンの濃度を制御することを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

【請求項6】硫化亜鉛にマンガンをマンガンの形で添加する請求項1あるいは5記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項7】硫化亜鉛にマンガンをマンガンの化合物の形で添加する請求項1あるいは5記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項8】マンガンの系材料がマンガンの系材料である請求項2、3あるいは4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項9】マンガンの系材料がマンガンの化合物である請求項2、3あるいは4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項10】含有するマンガンの濃度が0.4wt%以下のターゲットを使用する請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光中心としてマンガンを添加した硫化亜鉛 (ZnS) よりなる発光層を有する薄膜EL (エレクトロルミネセンス) 素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、高解像度および大容量表示が可能な平面型表示素子として全固体素子である薄膜EL素子が注目されている。薄膜EL素子は、一般に図1に示すように、ガラス基板1上に透明電極2、第一の絶縁層3、EL発光層4、第二の絶縁層5および裏面電極6を

積層した2重絶縁構造をしている。この中でEL素子の発光層は、硫化亜鉛 (ZnS) を母材とし、その中に少量の発光中心 (Mn) を添加した材料で形成されている。そして、透明電極2と裏面電極6の間に電源7により交流電界を印加することにより発光する。薄膜EL素子で、70cd/m<sup>2</sup> 以上の実用的な発光輝度を得るためには、発光層4中の発光中心材料に最適濃度が存在し、Mnの濃度は硫化亜鉛に対し約0.5wt% (0.4~0.6wt) が望ましい。

【0003】現在このようなEL素子の発光層の成膜方法には、真空蒸着法、CVD法の一つであるALE法 (原子層結晶成長法) およびスパッタリング法などが検討されてきた。この中で、スパッタリング法は、大面積で均一な膜が成膜でき、さらに成膜速度が非常に速いため生産性に優れた方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ZnSにMnを混合したターゲットを用いてスパッタリング法で発光層を成膜する場合、OnoによるActa Polytechnica Scandinavica、Applied Physics Series No.170 (5th International Workshop on Electroluminescence) pp41~48所載の文献に記載されているように、発光輝度が低いという問題点があった。発明者らは、構成元素である亜鉛 (Zn)、硫黄 (S)、マンガンの (Mn) のスパッタ率、蒸気圧などの物理的特性が異なるために、成膜した膜の組成がターゲットの組成と大きく異なることがその原因であることを見出した。

【0005】さらに、薄膜中のMn濃度は成膜時の基板温度に大きく依存し、図2に示すように基板温度が高くなるにしたがって薄膜中のMn濃度も増加してしまう傾向にある。また、ZnSとMnの混合ターゲットのMn濃度より薄膜中のMn濃度の方が大きくなる。そのほか、スパッタガス中に硫黄を含む化合物ガスを添加してすることにより硫黄を補給し高輝度の得られる発光層を得る方法もあるが、この場合でも上記の問題に変わりはない。これは、硫黄は蒸気圧が高く膜中より離脱しやすい元素であり、硫黄を含む化合物ガスを成膜中に供給することは発光層中の硫黄欠陥を少なくすることに効果があるものの、薄膜中の亜鉛とマンガンの比率には影響しないためである。

【0006】それゆえ、希望するEL発光層の膜組成と同一の組成を有するターゲットを用いる通常のスパッタリング法では、0.5wt%付近が最適とされる所望のMn濃度が得られなかった。本発明の目的は、所望のMn濃度をもつZnSからなる発光層を成膜できる薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の薄膜EL素子の製造方法は、発光中心としてのMnを添加したZnSよりなる発光層をスパッタリン

グ法で成膜する際に、所望の発光層中のMn濃度より低い濃度のMnを含有するZnSよりなるターゲットを使用するものとする。あるいは、換算されたMn量のZnS量に対する割合が所望の発光層中のMn濃度より低くなるような面積比でMn系材料とZnSとが表面に露出するターゲットを使用するものとする。その場合、マンガン系材料がZnS基体の表面に埋め込まれても、ZnS基体の表面上に別個の素体として載置されてもよい。さらにまた、零を含み得る異なる濃度のMnを含有するZnSよりなる複数のターゲットを使用し、各ターゲットに対してそれぞれ供給される放電電力比を調整して発光層中にMn濃度を制御するものとする。以上のうちで、ZnSにMnをマンガンの形で添加することも、マンガン化合物の形で添加することもよい。また、マンガン系材料がマンガンであっても、マンガン化合物であってもよい。

#### 【0008】

【作用】Mnを含有するZnSからなるターゲットを用いてスパッタリングする場合に発光層の所望のMn濃度より低いMn濃度のターゲットを用いれば、スパッタリングの際のMn濃度の上昇により所望のMn濃度の発光層を得ることができる。あるいは、ターゲットの表面にMnもしくはMn化合物とZnSとを露出させ、その面積比を調整してターゲット面でのMn量を発光層の所望のMn濃度より低くすることによっても所望のMn濃度の発光層を得ることができる。さらに、異なる濃度のMnを含有する複数のZnS:Mnターゲットを用い、各ターゲットに供給する放電電力を異なる値にすれば、所望のMn濃度の発光層を得られるように制御することができる。

#### 【0009】

【実施例】図3は本発明の一実施例に用いるスパッタリング装置である。図において、反応室11内にターゲット12を被着した陰極13と基板1を設置した陽極14とが対向している。陰極13は、マッチング回路15を介して13.56MHzのRF電源16に接続されている。また基板1には、ここでは図示しないが、図1の構造のうち1700Åの厚さのITOよりなる透明電極2、4000Åの厚さの酸化珪素、五酸化タンタルの多層膜よりなる第一絶縁層3が積層されている。本発明の一実施例における発光層4の成膜は、硫化亜鉛に硫化マンガンを追加し、Mn濃度として0.3wt%となるよう調整し、焼結したターゲット12を用いて行った。スパッタリングガスはガス導入口17より硫黄を含む化合物ガスとして硫化水素を5%添加したアルゴンガスを反応室11内に導入した。スパッタリング条件としては、ガス圧力5~20mTorr、基板温度300℃、放電電力は2~5W/cm<sup>2</sup>となるように調整し、膜厚は0.6~1.0μmの範囲に調整している。こうして得られたEL素子発光層は、膜中のMn濃度も0.4~0.6wt%と最適Mn濃度が再現性よく得られるため、その上に4000Åの厚さの酸化珪素、五酸化タンタルの多層膜よりなる第二絶縁層5、厚さ7000Åのアルミニウムあるいはニッケルよ

りなる背面電極6を順次積層することにより発光輝度の高い薄膜EL素子が得られた。なお、ターゲット中へのMnの添加は、MnSのほか純Mn、あるいはMnF<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>等の化合物を用いることができる。また、スパッタリングガスに純アルゴンガスを用いることもできる。

【0010】別の実施例では、同じ装置を用い、ZnSからなるターゲットの表面上にMnSのペレットを載置し、露出面積においてMnに換算した面積とZnSの面積との比を、0.3wt%程度のMn濃度に対応するようににした。そして上記の実施例と同様の条件で成膜した結果、0.4~0.6wt%と最適Mn濃度がえられた。このようなターゲットでは、ターゲット表面におけるMn濃度の微調整が容易であり、どのような基板温度に対しても最適Mn濃度を含有する発光層の作成が可能である。MnSのかわりにMnを用いることもできる。また、ZnSとMnあるいはMn化合物とを適当な面積比で配置したモザイクターゲットを用いてもよい。

【0011】図4は共スパッタリングにより発光層を成膜する実施例に用いるスパッタリング装置であり、図3と共通の部分には同一の符号が付されている。この場合は、陽極14に基板回転機構18が連結され、陰極は13.23の2個でそれぞれがマッチング回路15、25を介してRF電源16、26に接続されている。一方の陰極23上には、Mnを含まないZnSターゲット22を、他方の陰極13上には、硫化亜鉛に硫化マンガンを追加し、0.5wt%のMn濃度をもつターゲット12を取り付け、上記の両実施例と同様の成膜条件で、放電電力は両陰極13、23ともに2W/cm<sup>2</sup>とした。これにより、0.4~0.6wt%の最適Mn濃度をもつ発光層が再現性よく得られ、発光輝度の高い薄膜EL素子を製造できた。さらに、ZnS:MnSターゲット12のMn濃度を0.5wt%より高め、その代わりに電源16から陰極13に供給する放電電力を2W/cm<sup>2</sup>より低くすることにより、あるいは0.5wt%より低いMn濃度のターゲットを用い、陰極13への供給電力を2W/cm<sup>2</sup>より高くすることにより、やはり最適Mn濃度の発光層を成膜することができた。このように、発光層中のMn濃度の制御は二つのターゲットの放電電力比を変えるだけでできるため、発光層中の最適Mn濃度の達成、および維持、管理が容易である。なお、上の実施例では、二つのターゲットの内的一方に純ZnSターゲットを用いたが、Mn濃度の異なる二つのZnS:MnSあるいはZnS:Mnターゲットを用いてもよい。また、前記の各実施例においても、二つの濃度の異なるZnS:MnSあるいはZnS:Mnターゲットを用い、図4の装置を用いて成膜することも可能であり、各ターゲットに対する放電電力の調整と併せてより精度のよい発光層中のMn濃度の制御が可能である。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、スパッタリングの際のターゲット中のMn濃度を最適Mn濃度より低く設定することにより、あるいはMn濃度の低いZnSターゲットと共ス

パッタリングして発光層中のMn濃度を高めることにより、さらにはその場合の各ターゲットへの供給電力を制御することにより、発光層中において最適Mn濃度が実現できる。このため再現性よく高発光輝度が得られるEL発光層を有する薄膜EL素子の製造が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって製造される薄膜EL素子の断面図

【図2】ZnS:Mnターゲットを用いて成膜した発光層中のMn濃度のターゲットのMn濃度に対する比と基板温度との関係線図

【図3】本発明の一実施例に関するスパッタリング装置の断面図

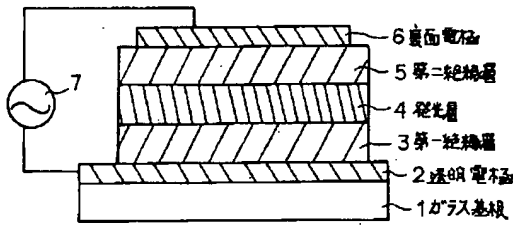
【図4】本発明の別の実施例に用いるスパッタリング装

置の断面図

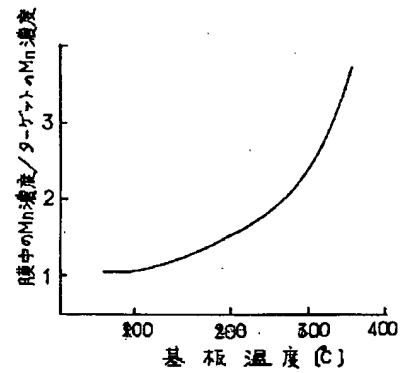
【符号の説明】

- |    |       |
|----|-------|
| 1  | ガラス基板 |
| 2  | 透明電極  |
| 3  | 第一絶縁層 |
| 4  | 発光層   |
| 5  | 第二絶縁層 |
| 6  | 裏面電極  |
| 11 | 反応室   |
| 12 | ターゲット |
| 13 | 陰極    |
| 14 | 陽極    |
| 22 | ターゲット |
| 23 | 陰極    |

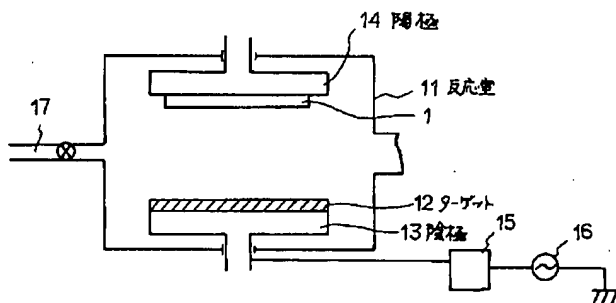
【図1】



【図2】



【図3】



A schematic diagram of a vacuum tube circuit. At the top center is a rectangular component labeled 18, connected by a vertical line to a horizontal bar labeled 11. Below bar 11 is another horizontal bar labeled 14, with a small bracketed section labeled 1. To the left of bar 11, a wire leads from a point labeled 17 (marked with a circle containing an 'X') to a junction. This junction splits: one path goes down to a hatched rectangular block labeled 22, which sits atop a U-shaped base labeled 23; the other path goes right to a second hatched rectangular block labeled 12, which sits atop a similar U-shaped base labeled 13. The bottom terminals of bases 23 and 13 are connected to two separate power supply units at the bottom right. Each unit consists of a square transformer-like symbol (labeled 15 and 25) followed by a circular symbol with a wavy line (labeled 16 and 26). Both units are connected to a common ground symbol at the bottom right. Japanese text "9-5-7" is written vertically to the left of block 22.

(72)発明者 柴田 一喜  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内